

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-182308

(43)Date of publication of application : 20.07.1989

(51)Int.Cl. C08F212/06

C08F 6/10

C08F236/04

(21)Application number : 63-004812 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.01.1988 (72)Inventor : SHIRAKI TOSHINORI

HOSHI SUSUMU

(54) OBTAINING POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer having excellent color tone, transparency and devitrification resistance, by polymerizing a conjugated diene with a vinyl aromatic hydrocarbon to give a polymer, blending a solution of the polymer with a reaction terminator, a carbon dioxide gas and a stabilizer and subjecting a

solvent to steam stripping.

CONSTITUTION: A conjugated diene (e.g., 1,3-butadiene or isoprene) and/or a vinyl aromatic hydrocarbon (e.g., styrene), for example, is polymerized in a hydrocarbon solvent such as pentane or benzene by using an organolithium compound (e.g., ethyllithium) as an initiator to give a polymer or a hydrolyzate thereof. A solution of the polymer or the hydrolyzate is subjected to a combination of a process wherein \geq equimolar amount based on the organolithium compound of one or more reaction terminators (e.g., water or methanol) is added to the solution, a process wherein the solution is blended with a carbon dioxide gas in a gas state or in a solution state in a hydrocarbon solvent and the solution of the polymer or the hydrolyzate is adjusted to pH4W10, a process wherein a stabilizer is added to the solution and a process wherein the solvent is removed by steam stripping to collect the polymer or the hydrolyzate thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's

decision of rejection]

[Kind of final disposal of application

other than the examiner's decision of

rejection or application converted

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-182308

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)7月20日

C 08 F 212/06
6/10
236/04

MFT
MPC

7311-4J

8721-4J 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑭ 発明の名称 重合体の取得法

⑯ 特 願 昭63-4812

⑰ 出 願 昭63(1988)1月14日

⑱ 発 明 者 白 木 利 典 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 星 進 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

重合体の取得法

2. 特許請求の範囲

炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として共役ジエン及び／又はビニル芳香族炭化水素を重合せしめて得られた重合体又はその水添物の溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより除去する方法において、

(1) 重合体又はその水添物の溶液に活性水素を有する少なくともノ種の反応停止剤を重合に使用した有機リチウム化合物に対して等モル以上添加する工程

(2) 前記重合体又はその水添物の溶液に炭酸ガスを、

(a) ガス状態で該溶液に添加して混合溶解させる

又は

(b) 炭化水素溶媒或いは炭化水素溶媒に可溶性の溶媒に溶解させた状態で該溶液に添加し

て混合する

ことにより重合体又はその水添物の溶液の pH を 4 ～ 10 の範囲に調整する工程

(3) 前記重合体又はその水添物の溶液に安定剤を添加する工程

(4) 前記重合体又はその水添物の溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより除去する工程

の組合せによつて重合体又はその水添物を取得する方法

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、色調、透明性、耐失透性に優れ又添加剤による色調変化のない重合体の製造法に関する。

〔従来の技術〕

共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体は、比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が少ない場合、透明で加硫をしなくても加硫された天然ゴム或いは合成ゴムと同様の弾性を

常温にて有し、しかも高温で熱可塑性樹脂と同様の加工性を有することから、膜物、プラスチック改質、アスファルト、粘接着分野等で広く利用されている。又、比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が多い場合は、透明で耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂が得られることから、食品包装容器分野を中心に近年その使用量が増加すると同時に用途も多様化しつつある。

しかしながら、かかるブロック共重合体は色調が劣り、成形品が黄色味を呈するという欠点を有する。そのためこの欠点を改良する方法がいくつか試みられている。例えば、特公昭54-2679号公報には活性ブロック共重合体の炭化水素溶媒に、水/炭酸ガス/フェノール性酸化防止剤を加えた後に150〜200℃の範囲の温度で処理して溶媒を直接脱溶媒する方法が記載されており、特公昭54-7459号公報にはブロック共重合体の炭化水素溶液を加熱、もしくは加熱水と混合して溶剤をストリッピングする以前に有機酸化化合物の水溶液と接触させる方法が記載されている。

即ち、本発明は、

炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として共役ジエン及び/又はビニル芳香族炭化水素を重合せしめて得られた重合体又はその水添物の溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより除去する方法において、

(1) 重合体又はその水添物の溶液に、活性水素を有する少なくとも1種の反応停止剤を重合に使用した有機リチウム化合物に対して等モル以上添加する工程。

(2) 前記重合体又はその水添物の溶液に炭酸ガスを、

(a) ガス状態で該溶液に添加して混合溶解させる

又は

(b) 炭化水素溶媒或いは炭化水素溶媒に可溶性の溶媒に溶解させた状態で該溶液に添加して混合する

ことにより重合体又はその水添物の溶液のpHを4〜10の範囲に調整する工程

又特開昭58-1686/2号公報には重合体にホウ酸を添加した後安定剤を添加して重合体を回収する方法が記載されている。

〔発明の解決すべき問題点〕

しかしながら、これらの方法により色調は改良されるもののまだ不十分であり、透明性及耐失透性に劣ると云う問題点を有する。

このような現状において、本発明者らは色調及び透明性、耐失透性に優れた重合体を得る方法について検討を進めた結果、重合体溶液から溶媒をスチームストリッピング法によつて除去するに際し、特定の工程の組合せと、特定の酸の使用により色調等に優れた重合体の得られることを見出し、特願昭62-2/27/5及び特願昭62-2/27/6で提案した。本発明者らは更に検討を進め、重合体溶液に安定剤を添加する前に炭酸ガスを添加してpHを特定の範囲に調整することにより色調が更に優れた重合体の得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

〔問題点解決の手段〕

(3) 前記重合体又はその水添物の溶液に安定剤を添加する工程

(4) 前記重合体又はその水添物の溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより除去する工程

の組合せによつて重合体又はその水添物を取得する方法に関する。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の方法においては、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として共役ジエン及び/又はビニル芳香族炭化水素を重合せしめて重合体溶液を製造する。共役ジエン又はビニル芳香族炭化水素の重合体は公知のいずれかの方法でも製造することができ、共役ジエン又はビニル芳香族炭化水素を不活性な炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物によりアニオン重合することによつて製造することができる。

共役ジエン及びビニル芳香族炭化水素をモノマーとする場合、得られる重合体中の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との組成比は特に制限はな

いが、一般に99.9:0.1~0.1:99.9、好ましくは98:2~5:95の範囲で変化させることができる。共役ジエン及びビニル芳香族炭化水素からなる重合体は、ランダム共重合体であつてもブロック共重合体であつてもよく、これらは公知のいずれかの方法で不活性な炭化水素溶液中、有機リチウム化合物によりアニオン重合することにより製造できる。

例えば、ランダム共重合体は米国特許3094514号明細書に記載されている様に、共役ジエン及びビニル芳香族炭化水素の混合物を通常の重合速度より遅い速度で重合器に供給することによつて製造できる。又、米国特許3445198号明細書に記載されている様に、後述する極性化合物やランダム化剤の存在下に共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の混合物を共重合させてランダム共重合体を製造することができる。

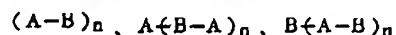
本発明で使用する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体又はその水添物のビニル芳香族炭化水素含有量は、一般に5~95

(上式において、A、Bは前記と同じであり、Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化大豆油、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ポリビニル化合物などのカップリング剤の残基又は多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。m及びnは1以上の整数である。)

で表わされるブロック共重合体として得られる。尚、上式において、ビニル芳香族炭化水素を主とする重合体ブロックとはビニル芳香族炭化水素を50重量%以上含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体ブロック及び/又はビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックを示し、共役ジエンを主とする重合体ブロックとは共役ジエンを50重量%を超える量で含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体ブロック及び/又は共役ジエン単独重合体ブロックを示す。共重合体ブロック中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又テーパー状に分布していてもよい。又、該共重合体部分はビニル芳香族炭

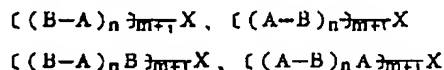
化水素、好ましくは10~90重量%である。

ブロック共重合体の製造方法としては、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-17977号公報、特公昭46-32415号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報、特公昭56-28925号公報、特公昭51-49567号公報、特開昭59-166518号公報、特開昭60-186577号公報などに記載された方法があげられる。これらの方法により、ブロック共重合体は一般式、



(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素を主とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエンを主とする重合体ブロックである。AブロックとBブロックとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。又、nは1以上の整数である。)

あるいは一般式



化水素が均一に分布している部分及び/又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存してもよい。本発明で使用するブロック共重合体は上記一般式で表わされるブロック共重合体の任意の混合物でもよい。

この様にして得られたブロック共重合体はビニル芳香族炭化水素の含有量が60重量%以下、好ましくは55重量%以下の場合には熱可塑性弾性体としての特性を示し、ビニル芳香族炭化水素の含有量が60重量%を超える場合、好ましくは65重量%以上の場合には熱可塑性樹脂としての特性を示す。

本発明の方法で用いるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、オーメチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明で用いる共役ジエンとは、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、たとえば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。炭化水素溶液としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などを使用できる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子を結合した有機モノリチウム化合物であり、例えばエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、

n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンシリチウム、ブタジエニルシリチウム、イソプレニルシリチウムなどがあげられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明においては重合速度の調整、重合した共役ジエン部のマイクロ構造(シス、トランス、ビニルの比率)の変更、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の反応性比の調整などの目的で極性化合物やランダム化剤を使用することができる。極性化合物やランダム化剤としては、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムまたはナトリウムのアルコキシドなどがあげられる。適当なエーテル類の例はジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル及びテトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルである。アミン類としては第三級アミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレ

ンジアミンの外、環状第三級アミンなども使用できる。ホスフィン及びホスホルアミドとしてはトリフェニルホスフィン及びヘキサメチルホスホルアミドがある。ランダム化剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸カリウムまたはナトリウム、カリウムまたはナトリウムブトキシドなどがあげられる。

本発明の方法において重合体を製造する際の重合温度は一般に-10でないし150で、好ましくは40でないし120である。重合に要する時間は条件によつて異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.5ないし10時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスをもつて置換することが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。さらに重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、たとえば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

この様にして得られた重合体の重量平均分子量は、一般に5,000~5,000,000、好ましくは1,000~1,000,000である。又重合体溶液中の炭化水素の量は、一般に重合体100重量部に対して50重量部~2000重量部である。尚、重合体の性質によつては重合体が炭化水素溶媒に不溶で懸濁状の状態で得られる場合もあるが、本発明においてはこれらも重合体溶液とよぶことにする。

本発明で使用する重合体の水添物は、前記の重合体を水添することにより得られる。水添反応に使用される触媒としては、(1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒と、(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩またはアセチルアトニ塩と有機Al等の還元剤とを用いるいわゆるチーグラー型触媒、あるいはRu、Rh等の有機金属化合物等のいわゆる有機錯触媒等の均一触媒が知られている。具体的な方法としては特公開42-8704号公報、特公開43-6636号

公報、あるいは特開昭57-133203号公報、特開昭60-220147号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、水添物を得、本発明に供する水添重合体を合成することができる。その際、重合体中の共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合の水添率は、反応温度、反応時間、水素供給量、触媒量等を調整することにより任意の値にコントロールできる。とりわけ、耐候性や耐熱老化性に優れた水添物を得る場合には、共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合の水添率は80%以上、好ましくは90%以上にすることが推奨される。この場合、ビニル芳香族化合物に基づく芳香族二重結合の水添加率については特に制限はないが、水素添加率を20%以下にするのが好ましい。該水添重合体中に含まれる未水添の脂肪族二重結合の量は、赤外分光度計、核磁気共鳴装置等により容易に知ることができる。

本発明の第一工程は、上記の重合体又はその水添物の溶液に、活性水素を有する少なくとも1種

の反応停止剤を添加する工程である。反応停止剤をこの工程で添加しない場合、次の工程で炭酸ガスとカブリング反応する等の問題を生じるため好ましくない。活性水素を有する化合物としては水、アルコール、チオール、アミン、無機酸、有機酸等があげられるが、本発明においては(a)水、(b)アルコール、(c)有機酸から選ばれる少なくとも1種の反応停止剤が好ましい。アルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコールの他、炭素数6~C₁₈の高級アルコール、多価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等)が使用できる。又、本発明で使用する有機酸は広い意味で酸性を有する有機化合物で、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、フェノールなどの化合物があげられるが、好ましくはカルボキシル基を含有する有機化合物であつて以下のものが好ましい。

- (1) 炭素数8以上の脂肪酸
- (2) ロジン酸
- (3) オキシカルボン酸

(4) 芳香族カルボン酸

特に好ましい有機酸は(1)の脂肪酸で、その具体例としてはオクテル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、ペヘン酸、ヒマレ硬化脂肪酸、牛脂脂肪酸或いはこれらの混合物があげられる。

本発明の第一工程で使用する反応停止剤の添加量は、反応停止剤の総量として重合に使用した有機リチウム化合物に対して当モル以上、好ましくは1.5モル以上である。反応停止剤が水及びアルコールの場合の添加量は、好ましくは1.5モル~1000モル、更に好ましくは2.0モル~500モルである。又反応停止剤が有機酸の場合の添加量は好ましくは0.05~10モル、更に好ましくは0.2~5モルである。有機酸の添加量が当モル未満の場合には他の反応停止剤、好ましくは水と併用して反応停止剤の総量が当モル以上になる様にしなければならない。反応停止剤の添加量が当モル未満の場合は透明性、耐失透性及び色調に劣

るため好ましくない。本発明において特に好適な反応停止剤は、水、アルコール脂肪酸から選ばれる少なくとも1種である。

次に、本発明の第二工程は、上記の重合体又はその水添物の溶液に炭酸ガスを添加する工程である。炭酸ガスは、(a)ガス状態で該溶液に添加して混合し、溶解させるか又は(b)炭化水素溶媒或いは炭化水素溶媒に可溶性の溶媒に溶解させた状態で該溶液に添加して混合する方法により添加させる。かかる添加方法の方が、炭酸水を添加する方法より色調の良好な重合体を得る上で好ましい。上記方法により重合体又はその水添物の溶液と炭酸ガス又はその溶液を混合する装置は特に制限はなく公知のものいずれでも使用できる。例えば、攪拌羽根方式の容器型混合機、スタティックミキサー、ホモミキサー等のラインミキサーなどが使用できる。炭酸ガスを溶解させる炭化水素溶媒と向極のものが使用できる。又、炭化水素溶媒に可溶性の溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、エチルエーテ

ル、テトラヒドロフラン、トリオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ニトロベンゼン、アニリン等の含窒素化合物類、ジメチルスルホキシド、プロパンスルトン等の含硫黄化合物類などが使用できる。これらの溶媒のうち、重合体の重合に使用した炭化水素溶媒と同種の溶媒を使用するのが好ましい。

本発明においては、第二工程において炭酸ガスの添加により重合体又はその水添物の溶液の pH を 4~10、好ましくは 5~9、更に好ましくは 6~8 の範囲に調整する。pH がこの範囲外であると色調に劣るため好ましくない。ここで重合体又はその水添物の溶液の pH とは、該溶液の一部を採取し、該溶液と同重量の蒸留水 (pH 7.0 ± 0.5 のもの) を該溶液と充分混合した後、静置して二層分離した水層の pH で表示するものとする。pH は、ガラス電極式水素イオン濃度計 (pH メーター) を用いて測定できる。

次に、本発明の第三工程は、前記工程において

pH 調整された重合体又はその水添物の溶液に安定剤を添加する工程である。

安定剤をこの段階で添加するのは、次の工程で溶媒を除去する際に重合体が酸化的劣化や熱的劣化を起こすのを防止する上で有効である。これらはそのまま重合体溶液に添加しても、また炭化水素溶媒に溶解して添加してもよい。安定剤としては、従来から使用されてきた公知の安定剤のいずれでもよく、フェノール系、有機ホスフエート系、有機ホスファイト系、アミン系、イオウ系等の種々の公知の酸化防止剤が使用される。安定剤は一般に重合体 100 重量部に対して 0.001 ~ 10 重量部の範囲で使用される。尚、本発明において第二工程と第三工程は同時に実施してもよい。

次に、本発明の第四工程は、前記重合体又はその水添物の溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより除去し、重合体がクラム状で水中に分散したスラリーを得る工程である。このスチームストリッピング工程における具体的な処理方法は、従来知られている方法のいずれか適当な

方法をとればよく、特に制限はない。

スチームストリッピングの際、クラム化剤として界面活性剤を使用するのが一般的であり、その様な界面活性剤としては次の様なものが一例としてあげられる。

(I) アニオン界面活性剤

アルキル (炭素数 9 ~ 20) ベンゼンスルホン酸塩 (Na, K, NH₄)、高級アルコール (炭素数 6 ~ 20) 硫酸エステル塩 (Na, K, NH₄)、炭素数 6 ~ 22 の脂肪酸又はロジン酸の塩 (Na, K, NH₄)、ポリオキシエチレン脂肪アルコール (炭素数 12 ~ 20) エーテルサルフェート (Na, K, NH₄)、アルキル (炭素数 1 ~ 20) フェノールポリエチレンオキサイドリン酸エステル又はその塩 (Na, K, NH₄)、高級アルコール (炭素数 6 ~ 20) ポリエチレンオキサイドリン酸エステル又はその塩 (Na, K, NH₄)、ジソブチレンと無水マレイン酸の共重合体及びその塩 (Na, K, NH₄)、ステレンと無水マレイン酸の共重合体及びその塩 (Na, K, NH₄)

(II) カチオン界面活性剤

炭素数 6 ~ 22 の脂肪酸のアミン塩又はアミドピリジニウム塩、アルキル (炭素数 1 ~ 20) アンモニウムハライド、アルキル (炭素数 6 ~ 22) アミンベンジルハライド

(III) 非イオン界面活性剤

ソルビタン脂肪酸 (炭素数 6 ~ 22) エステル、ポリエチレンオキサイドグリセリン脂肪酸 (炭素数 6 ~ 22) エステル、ポリエチレンオキサイド高級アルコール (炭素数 6 ~ 20) エーテル、ポリエチレンオキサイドアルキル (炭素数 1 ~ 20) フェノールエーテル、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとのブロックポリマー (平均分子量 1000 以上、ポリエチレンオキサイドの含有量が 5 ~ 90 重量%)

これら界面活性剤は、ストリッピング槽の水に対して一般に 0.1 ~ 3000 ppm 添加される。これら界面活性剤に加えて、Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Zn などの金属の水溶性塩をクラムの分散助

剤として用いることもできる。

水中に分散したクラム状の重合体の濃度は、一般に0.1〜2.0重量%、好ましくは0.5〜1.5重量%、更に好ましくは1〜1.0重量%（ストリッピング帯の水に対する割合）であり、この範囲であれば運転上の支障をきたすことなく、良好な粒径を有するクラムを得ることができる。

次に、前記で得られた水分を含む重合体又はその水添物のクラムを脱水し、含水率を1〜3.0重量%、好ましくは2〜2.0重量%、更に好ましくは2〜1.0重量%にする（以後この工程を第五工程と呼ぶ）。ここで水を含むクラムを脱水するとは、ロール、パンバリー式脱水機、スクリュー押出機式絞り脱水機等の圧縮水絞機で脱水することを云う。本発明においては一軸または二軸等の多軸スクリュー押出機式絞り脱水機が、脱水効率及び作業性の点で好ましい。第五工程においてクラム中の含水率を1重量%未満にするには、脱水処理時間が長くなりすぎたり、水絞機による剪断力で重合体がゲル化したり、或いはシヤツ解したり

するため好ましくない。又、含水率が3.0重量%を超えたりリチウムの残存量が多くなる。尚、第四工程で得られるスラリー化したクラムを、予め回転式スクリーン、振動スクリーン、遠心脱水機等により含水率3.5〜6.0重量%まで水切りしてから圧縮水絞機に導入するのが好ましい。

次に、前記で得られた重合体又はその水添物を乾燥し、含水率を1重量%未満、好ましくは0.5重量%以下、更に好ましくは0.1重量%以下にする（以後、この工程を第六工程と呼ぶ）。ここで乾燥するとは、スクリュー押出機型或いはニーダー型乾燥機、エキスパンダー乾燥機、熱風乾燥機の少なくとも1種の乾燥機により含水率を1重量%未満にすることを云う。特に好適な乾燥機は1軸又は2軸等の多軸スクリューベント押出機型乾燥機であり、 L/D （スクリュー長さ/径）が10〜40のものが使用できる。第六工程における含水率が1重量%以上の場合には、重合体を成形する際に発泡したり、シムバー等の外観不良が発生したりするため好ましくない。第六工程にお

いて、発泡したクラム状、粒状或いは粒末状の形態で重合体を得ることもでき、又ストランド状やペレット状で得ることもできる。

本発明において第五工程と第六工程を、脱水機と乾燥機とが1体化された装置で実施することもできる。この様な装置として好適なものは、脱水用のスリットを少なくとも1個、好ましくは2〜4個有し、脱気用のベント部を少なくとも1個、好ましくは2〜4個有する2軸以上のベント押出機があげられる。かかる構造のベント押出機としては $L/D = 1.5 \sim 5.0$ 程度のものが好ましく、スクリューのかみ合い構造は、かみ合い、非かみ合い、いずれでも可能であり、また回転方向については同方向、異方向いずれでもよい。この様なベント押出機のスクリュー回転数、シリンダー加熱温度、ベント部の圧力は、押出能力、重合体の特性（粘度や熱安定性）、製品の品質等を勘案して選定されるが、一般にスクリュー回転数20〜500回転/分、好ましくは30〜400回転/分、シリンダー温度100〜300℃、好ましく

は130〜260℃、ベント部圧力は大気圧〜10 mmHg 絶対圧、好ましくは500〜50 mmHg 絶対圧の範囲から選定される。

前述の第一工程から第六工程の処理を経て最終的に得られる重合体はリチウムの残存量を40 ppm 以下にすることが一般に好ましいが、本発明においてはリチウム残存量が40 ppm を超える場合、例えばリチウム残存量が41〜300 ppm においても良好な重合体を得られる。重合体中のリチウムの残存量は、原子吸光分光光度計を用いた原子吸光分光分析により測定することができる。

本発明において、第二工程終了後、第三工程及び/又は第四工程、或いはそれらの前後で脱灰処理を施すことによりリチウム等の金属成分を除去することもできる。

本発明の方法において、目的に応じて種々の添加剤を重合体に添加することができる。例えば、オイル等の軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、無機充填剤、有機繊維・無機繊維、カーボンブラックなどの補強剤、

他の熱可塑性樹脂などが添加剤として使用できる。尚、これら添加剤は、第二工程以後のいずれかの工程で添加できる。本発明の方法により得られた重合体は、添加剤の添加による色調変化、例えば紫外線吸収剤の添加による黄変、顔料の添加による異常色調等の問題がないため、各種添加剤との組合せを広範囲に行なうことができる。

以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。尚、実施例で使用したブロック共重合体は次のようにして製造した。得られたブロック共重合体(A)~(D)の重合体溶液の、重合体と溶媒との重量比はいずれも1:3であつた。

〔ブロック共重合体(A)〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン30重量部とテトラヒドロフラン0.3重量部を含むクロヘキサン溶液にローブチルリチウムを0.08重量部添加し、70℃で1時間重合した後、更に1,3-ブタジエン20重量部とスチレン30重量部を含むクロヘキサン溶液を加えて70℃で2時間重合した。得られた重合体はスチレン含有量80

あつた。

〔ブロック共重合体(B)〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン10重量部を含むクロヘキサン溶液にローブチルリチウムを0.1重量部を添加し70℃で1時間重合した後、イソブレン80重量部を含むクロヘキサン溶液を添加して70℃で2時間重合した。その後、更にスチレン10重量部を含むクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。得られた重合体は、スチレン含有量20重量部のA-B-A構造のブロック共重合体(重合体の濃度20重量%)であつた。

〔ブロック共重合体(C)〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン15重量部とテトラメチルエチレンジアミン0.06重量部を含むクロヘキサン溶液にローブチルリチウムを0.06重量部添加し、70℃で1時間重合した後、1,3-ブタジエン70重量部を含むクロヘキサン溶液を添加して70℃で2時間重合した。その後、更にスチレン15重量部を含むクロヘ

重量部のA-B-A構造のブロック共重合体であつた。

〔ブロック共重合体(D)〕

窒素ガス雰囲気下において、スチレン75重量部を含むクロヘキサン溶液にローブチルリチウムを0.15重量部添加し、70℃で1時間重合した後、1,3-ブタジエン25重量部を含むクロヘキサン溶液を加えて70℃で2時間重合した。その後エポキシ化大豆油を5重量部添加してスチレン含有量75重量部のラジカル構造のブロック共重合体を得た。

〔ブロック共重合体(E)〕

窒素ガス雰囲気下において、1,3-ブタジエン15重量部とスチレン20重量部を含むローヘキサン溶液にローブチルリチウムを0.11重量部添加し、70℃で2時間重合した後、さらに1,3-ブタジエン45重量部とスチレン20重量部を含むローヘキサン溶液を加えて70℃で2時間重合した。得られた重合体は、スチレン含有量40重量部のB-A-B-A構造のブロック共重合体で

キサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。得られた重合体は、スチレン含有量30重量部のA-B-A構造のブロック共重合体であつた。

次に、上記で得られたブロック共重合体の特開昭タターノ33203号公報記載のTi系水添触媒で水添し、ブタジエン部の水添率が95%の水添ブロック共重合体(重合体の濃度15重量%)を得た。

〔ブロック共重合体(F)〕

窒素ガス雰囲気下において、1,3-ブタジエン15重量部とスチレン20重量部を含むローヘキサン溶液にローブチルリチウムを0.07重量部添加し、70℃で2時間重合した後に1,3-ブタジエン15重量部とスチレン30重量部を含むローヘキサン溶液及びローブチルリチウム0.02重量部を加えて70℃で2時間重合した。得られた重合体はスチレン含有量70重量部のB-A-B-A構造のブロック共重合体とB-A構造のブロック共重合体からなる混合物であり、しかも得られた重合体溶液(重合体の濃度30重量%)は懸濁

状であつた。

(ブロック共重合体(C))

窒素ガス雰囲気下において、1,3-ブタジエン 8 の重量部とスチレン 2 の重量部を含む n-ヘキサン溶液に n-ブチルリチウムを 0.08 重量部添加し、70℃で 2 時間重合した。得られた重合体はスチレン含有量 2 の重量部の B-A 構造のブロック共重合体(重合体の濃度 2 の重量部)であつた。

実施例 1~4 及び比較例 1~4

ブロック共重合体(A)のシクロヘキサン溶液に、第 1 表に示した反応停止剤を添加し、充分混合して反応を停止させた(第 1 工程)後、該溶液に炭酸ガスをガス状態で添加し、充分混合した(第 2 工程)。溶液の pH は炭酸ガスの添加量で調整した。

次に、ブロック共重合体 1.0 の重量部に対して、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを 0.5 重量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニ

ル)フォスファイトを 0.5 重量部添加して充分混合した(第 3 工程)。

上記のブロック共重合体をスチームストリッピングするに当り、クラム化剤として、α-(p-ニルフェニル)-ω-ヒドロキシポリ(オキシエチレン)のジハイドロジエンリン酸エステルとモノハイドロジエンリン酸エステルとの混合物(ポリ(オキシエチレン)のオキシエチレン単位は平均値として 9~10)をストリッピング剤の水に対して 30 ppm 用い、70~78℃の温度で溶媒を除去した。溶媒除去槽内のスラリー中の重合体クラムの濃度はいずれも約 5 重量部であつた(第 4 工程)。

次いで、上記で得られたクラム状ブロック共重合体(A)の水分散スラリーを回転式スクリーンに送り、含水率約 4.5 重量部の含水クラムを得た。この含水クラムを 1 軸スクリーン押出機型水絞り機に送り、脱水した重合体を得た(第 5 工程)。その後、前記で得られた重合体を 2 軸 1 段ベント押出機に供給し、シリンダー温度 200℃、スク

リュー回転数約 200 回転/分、ベントの圧力約 200 mmHg 絶対圧で押出し、乾燥した(第 6 工程)。押出機先端からストランド状で得た重合体はカッターにてペレット状にした。結果を第 1 表に示した。

第 1 表に示した様に、本発明の方法で得られたブロック共重合体は透明性、耐失透性、色調、顔料着色性に優れるものであつた。

(以下余白)

第 1 表

| | 反応停止剤 | | 炭酸ガス添加後の pH (注 2) | 脱水後の含水率 (注 3) (重量部) | 乾燥後の含水率 (注 4) (重量部) | Haze (注 5) (%) | 耐失透性 (注 6) | 色調 (注 7) | 顔料着色性 (注 8) |
|-----|-------|-----------|-------------------|---------------------|---------------------|----------------|------------|----------|-------------|
| | 種類 | 添加量 (注 1) | | | | | | | |
| 実施例 | 1 | 水 | 5.0 | 1.8 | 0.04 | 4.2 | ◎ | 0.5 | ○ |
| | 2 | 水 | 5.0 | 1.6 | 0.03 | 4.0 | ◎ | 0.6 | ○ |
| | 3 | メタノール | 1.0 | 1.7 | 0.04 | 4.3 | ◎ | 0.4 | ○ |
| | 4 | メタノール | 0.2 | 2.2 | 0.04 | 5.1 | ◎ | 0.8 | ○ |
| 比較例 | 1 | 水 | 5.0 | 2.0 | 0.04 | 4.7 | ◎ | 3.4 | ○ |
| | 2 | 水 | 5.0 | 1.8 | 0.04 | 5.8 | × | 4.2 | × |
| | 3 | 水 | 0.4 | 1.7 | 0.04 | 7.3 | ◎ | 7.3 | ◎ |
| | 4 | 水 | 0 | 1.8 | 0.04 | 7.5 | ◎ | 7.5 | ◎ |

炭酸ガスによるカッティング反応が起こり、ポリマー構造の劣化が認められた。

- (注1) 重合に使用した有機リチウム化合物に
対するモル比を示す。
- (注2) 炭酸ガスを添加混合した後の重合体溶
液の一部をサンプリングし、その溶液
100gとpH7.0の蒸留水100gとを
充分混合した後、静置して二層分離した
水層部分 pHメーター（岩城硝子株式会
社製、ガラス電極式水素イオン濃度計）で
測定した。
- (注3) 脱水後の重合体中の含水量を示す。
- (注4) 乾燥後の重合体中の含水量を示す。
- (注5) 厚さ2mmの射出成形板を成形し、その
透明性をJIS K 6714に準拠して測定
した。尚、重合体中のビニル芳香族炭化
水素含有量が60重量%以下の場合には、
厚さ2mmの圧縮成形板を用いた。
- (注6) 厚さ2mmの射出成形板又は圧縮成形板
を60℃の温水中に150分間浸漬した
後、各試験片のHazeをJIS K 6714
に準拠して測定し、重合体溶液に安定剤

のみを添加して溶媒を加熱除去して得た
各重合体の試験片のHazeとの差を求め、
耐失透性を判断した。この差が大きい程
耐失透性が悪い。

Hazeの差が5未満 ◎

Hazeの差が5～15 ○

Hazeの差が15を超える ×

- (注7) 日本電色工業株式会社製ND-V6B型
繰合視覚測定器により射出成形板又は圧
縮成形板のb値を測定して色調を調べた。
b値が大きい程みかけの黄色度が大きい。
- (注8) 重合体にソルベントバイオレット13
を1ppm添加し、30mm押出機で溶融
混練後の色を目視判定した。

○：鮮やかな青色で、顔料本来の色調
が発現されている。

×：くすんだ青色～青緑色で、顔料本
来の色調が発現されていない。

実施例5、6及び比較例5

ブロック共重合体(B)のシクロヘキサン溶液に、
第2表に示した反応停止剤を添加し、充分混合し
て反応を停止させた（第一工程）後、予めシクロ
ヘキサンに溶解させた炭酸ガスを該溶液に添加し、
充分混合した（第二工程）。溶液のpHは約7.5
に調整した。

次に、ブロック共重合体100重量部に対して、
2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-
2-ヒドロキシエーテルペンシル)-4-メ
チルフェニルアクリレートと0.2重量部、トリス
(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスフ
アイトを0.1重量部添加して充分混合した（第三
工程）。

上記のブロック共重合体溶液をスチームストリ
ッピングするに際し、クラム化剤として平均分子
量が約2200、ポリオキシエチレン含有量が
10重量%のポリオキシエチレンとポリオキシブ
ロピレンとのブロックポリマーをストリッピング
槽の水に対して50ppm用い、90～95℃の温

度で溶媒を除去した（第四工程）。溶媒除去槽内
のスラリー中の重合体クラムの濃度は約3重量%
であつた。

上記で得られたクラム状ブロック共重合体(B)
の水分散スラリーを回転式スクリーンに送り、含
水率約45重量%の含水クラムを得た。この含水
クラムを、脱水と乾燥が同一装置内で実施できる
2段スリット、2段ベント付2軸スクリー型押
出機に供給し、ペレット状のブロック共重合体
を得た。使用した押出機はスクリーン径40%、
L/D比3.5のものをを用いた。押出条件は、レリ
ンダー温度200℃、スクリーン回転数約200
回転/分、第1ベントは開放とし減圧せず、第2
ベントは真空ベントで50mmHg絶対圧まで減圧
した。脱水後の含水率は第1ベントより重合体
の一部をサンプリングして調べた。結果を第2表に
示した。

次に比較例として、第一工程後に前記の安定剤
を添加して充分混合した後、炭酸ガスによる中和
処理を行なつてpH約7.5に調整した。その後実

施例 5 と同様 に スチーム ストリッピング、脱水 及び 乾燥 した 重合 体 を 得 た (比 較 例 5) 。 比 較 例 5 の 重合 体 は、 実 施 例 5 の 重合 体 に 比 較 して 色 調 に 劣 る も の で あ っ た。

(以下 余 白)

第 2 表

| | 反 応 停 止 剤 | 種 類 | 添 加 量 | 脱 水 後 の 含 水 率 (重 量 %) | 乾燥 後 の 含 水 率 (重 量 %) | Haze (%) | 耐 失 透 性 | 色 調 | 顔 料 着 色 性 |
|-------|-----------|-----|-------|------------------------------|-----------------------------|---------------|------------|-----|--------------|
| | | | | | | | | | |
| 5 | 水 | | 50 | 6.5 | 0.04 | 2.0 | ◎ | 0.2 | ○ |
| 6 | メタノール | | 10 | 7.0 | 0.04 | 2.2 | ◎ | 0.3 | ○ |
| 比較例 5 | 水 | | 50 | 6.7 | 0.04 | 3.8 | ◎ | 1.6 | ○ |

実 施 例 7 ～ 10

第 3 表 に 示 し た ブ ロ ッ ク 共 重 合 体 に 反 応 停 止 剤 として 水 を、 重合 に 使 用 し た 有 機 リ チ ウ ム 化 合 物 に 対 して 20 倍 モ ル 添 加 し て 充 分 混 合 し た 後、 炭 酸 ガ ス を ガ ス 状 態 で 添 加 し、 充 分 混 合 し た。 溶 液 の pH は 約 7.5 に な る 様 に 調 整 し た。 次 に、 第 3 表 に 示 し た 安 定 剤、 ク ラ ム 化 剤 を 用 い て ブ ロ ッ ク 共 重 合 体 の ス チ ャ ム ス ト リ ッ ピング を 行 な っ た。 溶 媒 除 去 槽 内 温 度 は 約 85 ～ 95℃、 ス ラ リー 中 の 重合 体 ク ラ ム の 濃 度 は 約 10 重 量 % で あ っ た。 結 果 を 第 3 表 に 示 し た。

(以下 余 白)

第 3 表

| | ブ ロ ッ ク 共 重 合 体 の 種 類 | 安 定 剤 | ク ラ ム 化 剤 | 種 類 | 添 加 量 (注 1) | 脱 水 後 の 含 水 率 (重 量 %) | 乾燥 後 の 含 水 率 (重 量 %) | Haze (%) | 耐 失 透 性 | 色 調 | 顔 料 着 色 性 |
|----|--------------------------|----------|-----------|---------|------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------|------------|-----|--------------|
| | | | | | | | | | | | |
| 7 | (〇) | (注 9) | (注 1) | (注 1) | 100 | 5.5 | 0.03 | 6.8 | ○ | 0.9 | ○ |
| 8 | (〇) | (注 10) | (注 3) | (注 3) | 20 | 5.2 | 0.03 | 6.0 | ◎ | 0.5 | ○ |
| 9 | (〇) | (注 11) | (注 4) | (注 4) | 50 | 5.0 | 0.03 | 4.6 | ◎ | 0.8 | ○ |
| 10 | (〇) | (注 10) | (注 5) | (注 5) | 1000 | 4.1 | 0.03 | 3.0 | ◎ | 0.4 | ○ |

(注9) ブロック共重合体100重量部に対して2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルペンシル)-4-メチルフエニルアクリレートと0.5重量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフエノール)フオスファイトを1.0重量部添加した。

(注10) ブロック共重合体100重量部に対してオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.5重量部、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシペンシル)ベンゼンを0.5重量部添加した。

(注11) ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]をブロック共重合体100重量部に対して0.1重量部添加した。

(注12) ポリオキシエチレン単位が10個のポリオキシエチレンノニルフエニルエーテルを用いた。

(注13) 平均分子量が約10000、ポリオキシエチレン含有量が50重量部のポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックポリマーを用いた。

(注14) α-ドデシル-ω-ヒドロキシポリ(オキシエチレン)のジハイドロジエンリン酸エステルとモノハイドロジエンリン酸エステルとの混合物(ポリ(オキシエチレン)のオキシエチレン単位は平均値として4~5)を用いた。

(注15) 平均分子量が約3300、ポリオキシエチレン含有量が40重量部のポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックポリマーを用いた。

(注16) ストリツピング槽の水に対する添加重量(単位ppm)を示す。

実施例11

クラム化剤としてジイソブチレンと無水マレイン酸との共重合体の加水分解物のナトリウム塩をストリツピング槽の水に対して50ppm用いる以外は実施例9と同様の方法によりブロック共重合体(4)のレクロヘキサン溶液をスチームストリツピングした。

上記で得られたクラム状ブロック共重合体(4)の水分散スラリーを回転式スクリーンに送り、含水率約50重量部の含水クラムを得た。この含水クラムを1軸スクリー-押出機型水絞り機に送り、含水率約50重量部の脱水クラムを得た。その後、該含水クラムを1軸スクリー-型エキスパンダー乾燥機に送り多孔性クラムとした後、更に熱風乾燥機により乾燥を行なった。

得られたブロック共重合体は、色調の良好な重合体であつた。

実施例12

クラム化剤として、α-ドデシル-ω-ヒドロキシポリ(オキシエチレン)のジハイドロジエン

リン酸エステルとモノハイドロジエンリン酸エステルとの混合物(ポリ(オキシエチレン)のオキシエチレン単位は平均値として3)をストリツピング槽の水に対して10ppm用いる以外は実施例9と同様の方法により下記方法で得たポリブタジエンのローヘキサン溶液をスチームストリツピングした。

ポリブタジエンは、窒素ガス雰囲気下において1,3-ブタジエン100重量部を含むローヘキサンにn-ブチルリチウムを0.05重量部添加し70℃で4時間重合した。

上記で得られたクラム状重合体を実施例9と同様の方法により脱水・乾燥を行ない、透明性、色調の良好なポリブタジエンを得た。

実施例13

窒素ガス雰囲気下においてスチレンを含むレクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを添加し、70℃で3時間重合して重量平均分子量が約20万のポリスチレンを得た。得られた重合体溶液を実施例9と同様の方法によりスチームストリツピ

ング、脱水及び乾燥を行ない、Haze 1.5%で耐失透性、色調、顔料着色性に優れたポリステレンを得た。

〔効果〕

本発明の方法で得られた重合体は、透明で色調、顔料の添加による着色性に優れるためその特徴を生かして、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成形品、真空成形品等多種多様の成形品として活用できる他、各種熱可塑性樹脂の改質材、膜物の素材、粘着剤・接着剤の素材、アスファルトの改質材、電線ケーブルの素材、加硫ゴム用素材、加硫ゴムの改質材、家電製品・自動車部品・工業部品・家庭用品・玩具等の素材などに利用できる。特に本発明の方法で得られた重合体は、耐失透性に優れるため多岐用途気下で使用したり、水と接触する様な用途分野、例えば食品容器、食品包装材料、玩具類、医療用品等に有効に利用できる。又、本発明の方法は、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック重合体の他、共役ジエン重合体、ビニル芳香族炭

化水素重合体共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのランダム共重合体等にも利用できる。

特許出願人 旭化成工業株式会社